

Electroplating of nickel, cobalt, and their alloys onto rocket engine components, uses differing current densities and pulsed charge ratios at anode and cathode

Patent number: DE10061186

Publication date: 2002-01-17

Inventor: EWALD RUEDIGER (DE); FILKE PETER (DE);
HECKMANN MICHAEL (DE); KEINATH WOLFGANG
(DE); LANGE GUENTER (DE); SCHMIDT ANTON (DE)

Applicant: ASTRIUM GMBH (DE)

Classification:

- international: C25D5/18; C25D3/12; C25D3/56

- european: C25D3/12; C25D3/56B; C25D5/18

Application number: DE20001061186 20001207

Priority number(s): DE20001061186 20001207

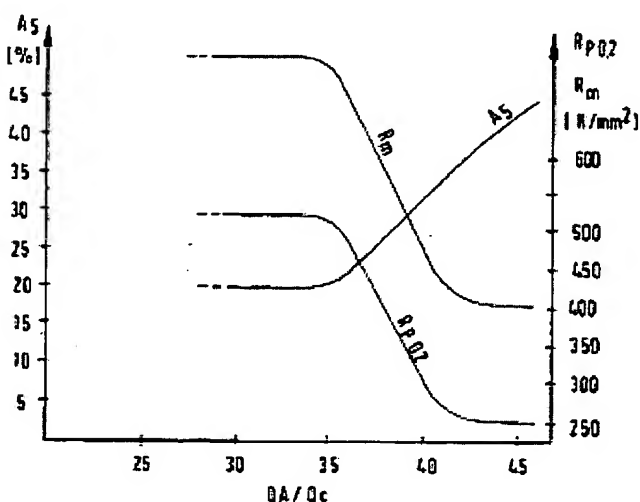
Also published as:

EP1213372 (A2)
US6790332 (B2)
US2002084190 (A1)
JP2002226991 (A)
EP1213372 (A3)

Report a data error here

Abstract of DE10061186

Ratio of anode current density I_A to cathode current density I_C is in the range 1 to 1.5. Charge ratio $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ is 20 to 45, where an anode pulse of duration T_A carries charge Q_A , and a cathode pulse of duration T_C carries charge Q_C . An Independent claim is included for corresponding electroplating equipment.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 100 61 186 C 1

51 Int. Cl.⁷:
C 25 D 5/18
C 25 D 3/12
C 25 D 3/56

21 Aktenzeichen: 100 61 186.9-45
22 Anmeldetag: 7. 12. 2000
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 1. 2002

DE 100 61 186 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Astrium GmbH, 81667 München, DE

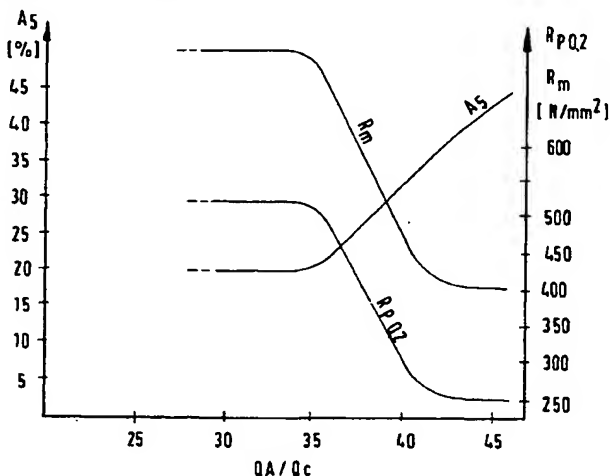
72 Erfinder:
Ewald, Rüdiger, Dipl.-Ing., 92339 Beilngries, DE;
Filke, Peter, 85614 Kirchseeon, DE; Heckmann,
Michael, 85643 Steinhöring, DE; Keinath, Wolfgang,
Dipl.-Ing., 85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn, DE;
Langel, Günter, Dipl.-Ing., 81827 München, DE;
Schmidt, Anton, 83370 Seeon, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 25 58 423 A1
DE-OS 22 18 967
US 24 70 775
EP 08 35 335 B1

54 Verfahren und Anordnung zur galvanischen Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickellegierungen oder Kobaltlegierungen mit periodischen Strompulsen und Verwendung des Verfahrens

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickellegierungen oder Kobaltlegierungen in einem galvanischen Bad (1) unter Verwendung eines Nickelverbindungen oder Kobaltverbindungen enthaltenden Elektrolyten, wobei zur Abscheidung mindestens eine Anode (3, 3a, 3b) und mindestens eine Kathode des Bades (1) mit periodischen Strompulsen (Pulse Plating) beaufschlagt wird. Das Verhältnis I_A/I_C aus Anodenstromdichte I_A zu Kathodenstromdichte I_C wird dazu größer als 1 und kleiner als 1,5 gewählt und das Ladungsverhältnis $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ der während eines Anodenpulses der Dauer T_A transportierten Ladung Q_A zu der während eines Kathodenpulses der Dauer T_C transportierten Ladung Q_C beträgt zwischen 30 und 45. Ein Bad zur Durchführung des Verfahrens weist insbesondere konturierte Anoden (3, 3a, 3b), Stromblenden (5), eine Reinigungseinrichtung (6) für den Elektrolyten und eine Umwälzeinrichtung (13) mit einer Rückführung des Elektrolyten durch Düsen (7) auf.



DE 100 61 186 C 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickellegierungen oder Kobaltlegierungen in einem galvanischen Bad unter Verwendung eines Nickelverbindungen bzw. Kobaltverbindungen wie Sulfate oder Sulfamate bzw. Chloride enthaltenden Elektrolyten. Solche Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung sind beispielsweise aus DE 25 58 423, DE 22 18 967, US 2,470,775 sowie EP 0 835 335 bekannt. Zur Abscheidung wird mindestens eine Anode und mindestens eine Kathode des Bades mit periodischen Strompulsen beaufschlagt wird. Solche Verfahren mit Hilfe von Strompulsen sind aus dem Stand der Technik beispielsweise aus den bereits genannten Druckschriften US 2,470,775 sowie EP 0 835 335 bekannt.

[0002] Mit solchen Verfahren kann grundsätzlich eine Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickellegierungen oder Kobaltlegierungen in einem galvanischen Bad erfolgen. Ein besonderes Problem ergibt sich jedoch, wenn die Bauteile, die durch eine solche Abscheidung hergestellt werden sollen, bestimmte mechanische Eigenschaften wie eine vorgegebene Festigkeit bzw. eine vorgegebene Dehnbarkeit (Duktilität) aufweisen sollen. Eine solche Problematik ergibt sich insbesondere dann, wenn das herzustellende Bauteil später mit anderen Bauteilen unlösbar verbunden werden soll, beispielsweise verschweißt werden soll. Hierzu sind in der Regel gewisse Mindestanforderungen an die Dehnbarkeit gegeben, damit eine Schweißverbindung zwischen einer galvanisch erzeugten Nickel- oder Kobaltschicht oder einer Schicht aus einer Nickel- oder Kobaltlegierung und anderen Bauteilen mit ausreichender Festigkeit und dauerhafter Haltbarkeit der Schweißverbindung realisiert werden kann. Wird jedoch eine zu hohe Dehnbarkeit der entsprechenden, zu verschweißenden Schicht erzielt, so verringert sich die Festigkeit der entsprechenden Schicht, so dass die entsprechende Schicht unter Umständen nicht mehr den vorgegebenen Anforderungen an eine mechanische Belastbarkeit genügt. Dies gilt insbesondere für Bauteile, die relativ hohen Belastungen ausgesetzt werden sollen, wie dies beispielsweise bei Bauteilen in Raketentriebwerken auftreten kann. Speziell sind hierfür die Schubkammern von Raketentriebwerken zu nennen, die im wesentlichen aus den Komponenten Einspritzkopf, Brennkammer und Schubdüse bestehen.

[0003] Es hat sich herausgestellt, dass die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht die notwendigen Eigenschaften der galvanisch abgeschiedenen Nickel- oder Kobaltschichten oder Schichten der Nickel- oder Kobaltlegierung garantieren kann, die für eine unlösbare Verbindung einer solchen Schicht mit anderen Bauteilen, beispielsweise solchen aus einer Legierung auf Basis von Eisen oder Nickel, insbesondere für ein Verschweißen, unabdingbare Voraussetzung sind.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickellegierungen oder Kobaltlegierungen in einem galvanischen Bad bereitzustellen, bei dem mindestens eine Anode und mindestens eine Kathode des Bades mit periodischen Strompulsen beaufschlagt wird und mit dem Nickel- oder Kobaltschichten oder Schichten einer Nickel- oder Kobaltlegierung erzeugt werden können, die unlösbar mit anderen Bauteilen verbunden werden können, insbesondere mit anderen Bauteilen verschweißt werden können.

[0005] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 16.

[0006] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickellegierungen oder Kobaltlegierungen in einem galvanischen Bad

wird ein Elektrolyt verwendet, der entsprechende Nickelverbindungen oder Kobaltverbindungen, insbesondere Sulfate oder Sulfamate bzw. Chloride, enthält. Zur Abscheidung wird mindestens eine Anode und mindestens eine Kathode des Bades mit periodischen Strompulsen beaufschlagt, d. h. es wird ein sogenanntes Pulse Plating-Verfahren angewendet. Als Kathode wirkt dabei normalerweise ein Abscheidungskörper, auf dem eine Schicht des entsprechenden Materials abgeschieden werden soll. Erfindungsgemäß ist nun vorgesehen, dass das Verhältnis I_A/I_C aus Anodenstromdichte I_A zu Kathodenstromdichte I_C größer als 1 und kleiner als 1,5 gewählt wird und das Ladungsverhältnis $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ der während eines Anodenpulses der Dauer T_A transportierten Ladung Q_A zu der während eines Kathodenpulses der Dauer T_C transportierten Ladung Q_C zwischen 30 und 45 beträgt.

[0007] Es hat sich herausgestellt, dass nur bei einer solchen Wahl der Verhältnisse die für eine unlösbare Verbindung der abgeschiedenen Schicht mit anderen Bauteilen notwendigen Eigenschaften gerade hinsichtlich der Festigkeit und Dehnbarkeit der Schicht erzielt werden kann. Im Stand der Technik nach der EP 0 835 335 wird dagegen insbesondere vorgeschlagen, ein Verhältnis I_A/I_C zu wählen, das mindestens 1,5 beträgt. Auf geeignete Parameterbereiche zur Erzielung einer Schicht mit den vorgenannten Eigenschaften wird in diesem Dokument nicht eingegangen. Auch über eine geeignete Wahl des Verhältnisses Q_A/Q_C wird dort nichts ausgesagt.

[0008] Es kann insbesondere vorgesehen werden, dass das Verhältnis I_A/I_C zwischen 1,2 und 1,45, insbesondere zwischen 1,3 und 1,4 beträgt und das Ladungsverhältnis $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ zwischen 35 und 40 beträgt. Für diese Parameterbereiche sind besonders vorteilhafte Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht, insbesondere hinsichtlich der Festigkeit und der Dehnbarkeit feststellbar.

[0009] Um eine verbesserte und gleichförmigere Abscheidung der Schicht auf einem Abscheidungskörper zu erzielen, was letztlich auch der Belastbarkeit der Schicht über ihre gesamte Ausdehnung zu Gute kommt, kann vorgesehen werden, dass zur Abscheidung mindestens eine konturierte Anode verwendet wird, deren Kontur an die Kontur des Abscheidungskörpers angepasst ist, auf dem das Nickel, das Kobalt, die Nickellegierung oder die Kobaltlegierung abzuscheiden ist. Durch diese Anpassung der Anodenkontur kann insbesondere ein nahezu über die gesamte Kontur des Abscheidungskörpers konstanter Abstand zwischen Anode und Abscheidungskörper erzielt werden, was eine gleichförmigere Abscheidung ermöglicht.

[0010] Für den Fall, dass in dem Bad mehrere Anoden vorgesehen sind wird zumindest für eine der Anoden, die dem Abscheidungskörper am nächsten angeordnet sind, eine konturierte Anode verwendet. Für die dem Abscheidungskörper am nächsten liegenden Anoden wirkt sich der Effekt der Konturierung der Anode stärker aus als für weiter entfernt liegende Anoden, d. h. dass für diese entfernter liegenden Anoden jeweils Anoden ohne Konturierung verwendbar sind, die unter Umständen kostengünstiger sind und unabhängig von der speziellen Form des Abscheidungskörpers verwendbar sind. So kann durch diese geeignete Kombination aus konturierten und nicht-konturierten Anoden ein Optimum hinsichtlich der Qualität der Abscheidung wie auch des dafür notwendigen Aufwandes erzielt werden.

[0011] Zur Bildung der konturierten Anode kann beispielsweise ein konturierter Behälter verwendet werden, der für die Ionen des abzuscheidenden Nickels oder Kobalts oder der Nickellegierung oder Kobaltlegierung durchlässig ist und der mit Körpern aus Nickel, Kobalt oder einer Nik-

kellegierung oder Kobaltlegierung befüllt wird. Spezielle Behälter für solche Körper sind grundsätzlich aus DE 25 58 423 in Form von Titan- oder Kunststoffkörpern bekannt, die dort mit Nickelpellets befüllt werden, wobei dort jedoch keine Konturierung der Behälter vorgesehen ist.

[0012] Alternativ zu solchen Behältern kann aber grundsätzlich auch als konturierte Anode ein massiver Elektrodenkörper verwendet werden, der zumindest eine Beschichtung aus dem abzuscheidenden Nickel, Kobalt oder der abzuscheidenden Nickellegierung oder Kobaltlegierung aufweist oder gar aus massivem Nickel, Kobalt oder einer massiven Nickellegierung- oder Kobaltlegierung besteht.

[0013] Es kann während des Abscheidvorganges erforderlich sein, dass eine gezielte Beeinflussung der Abscheidung nötig ist, die für unterschiedliche Bereiche des Abscheidungskörpers unterschiedlich erfolgen soll. Diese Beeinflussung kann zusätzlich oder auch alternativ zu der vorgenannten Maßnahme der konturierten Anoden erfolgen. Hierfür kann vorgesehen werden, dass der Abscheidungskörper zumindest während eines Teils der gesamten Abscheidungsdauer teilweise durch Stromblenden abgeschirmt wird. In den abgeschirmten Bereichen wird dann während der Zeit, in der diese Bereiche abgeschirmt werden, eine verringerte Abscheidung im Vergleich zu den nicht-abgeschirmten Bereichen erzielt. Dadurch kann eine lokale Beeinflussung von Schichteigenschaften wie insbesondere der Schichtdicke, aber gegebenenfalls auch der mechanischen Schichteigenschaften auf dem Abscheidungskörper realisiert werden.

[0014] Insbesondere können die Stromblenden in denjenigen Bereichen des Abscheidungskörpers angeordnet werden, in denen eine bevorzugte Abscheidung erfolgt. Damit kann ein übermäßiges Schichtwachstum in diesen Bereichen im Vergleich zu anderen Bereichen verhindert werden und somit ein homogeneres Schichtwachstum über den gesamten Abscheidungskörper realisiert werden.

[0015] Es kann bevorzugt eine Entfernung von störenden Fremdelementen oder sonstiger suspendierter Schwebeteilchen aus dem Bad vorgesehen werden, um eine möglichst reine Elektrolytlösung zu erhalten. Hierzu kann zumindest vor Beginn der Abscheidung eine Reinigung des Elektrolyten mit Hilfe von Aktivkohle und/oder Wasserstoffperoxyd erfolgen. Insbesondere kann zur Reinigung des Elektrolyten vor Beginn der Abscheidung 0,5 g/l, bis 5 g/l, insbesondere 1 g/l, bis 3 g/l Aktivkohle verwendet werden und 0,5 ml/l bis 3 ml/l, insbesondere 1 ml/l bis 2 ml/l 30%iges Wasserstoffperoxyd verwendet werden.

[0016] Um jedoch durch eine solche Reinigung nicht nur zu Beginn des Prozesses eine möglichst reine Elektrolytlösung zu garantieren, sondern diese Reinheit auch möglichst über den gesamten Prozess aufrecht zu erhalten, kann eine Reinigung des Elektrolyten alternativ oder auch zusätzlich während der Abscheidung erfolgen. In einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist dazu während der Abscheidung einerseits eine Filterung des Elektrolyten, beispielsweise durch Aktivkohlefilter, vorgesehen, andererseits werden Fremdelemente durch ein Selektivbad aus dem Elektrolyten entfernt. Ein solches Selektivbad entspricht einem galvanischen Bad, in dem durch eine gezielte Steuerung der Ströme eine gezielte Abscheidung von Fremdelementen und damit deren Entfernung aus dem Elektrolyten erfolgt. Der solchermaßen gereinigte Elektrolyt enthält dann idealerweise nur noch die erwünschten Elemente, im Fall eines Nickel-Elektrolyten dann idealerweise nur noch Nickel bzw. Nickellegierungen in den eingangs genannten Verbindungen, im Fall eines Kobalt-Elektrolyten idealerweise nur noch Kobalt oder Kobaltlegierungen in den eingangs genannten Verbindungen. Der gereinigte Elektrolyt wird dann

dem galvanischen Bad wieder zugeführt.

[0017] Es kann außerdem eine Umwälzung des Elektrolyten durchgeführt werden, wobei der Elektrolyt durch mindestens eine Umwälzpumpe umgewälzt wird und eine Rückführung des Elektrolyten in das Bad mittels Düsen erfolgt. Die Düsen können nun insbesondere derart ausgebildet und in dem Bad angeordnet werden, dass durch die Düsen eine Umwälzung des Bades begünstigt wird und/oder eine auf den Abscheidungskörper gerichtete Strömung des Elektrolyten erzielt wird. In diesem Fall erfüllen die Düsen nicht nur den Zweck der Umwälzung und Rückführung des Elektrolyten in das Bad, sondern durch diese optimierte Art der Rückführung wird der Abscheidungsprozess im Bad begünstigt, da stets eine optimale Durchmischung bzw. gezielte Zuführung eines möglichst reinen Elektrolyten zu dem Abscheidungskörper garantiert wird.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich zur Herstellung unterschiedlichster Bauteile geeignet, die später mit anderen Bauteilen unlösbar verbunden, beispielsweise verschweißt werden sollen. Das Verfahren ist jedoch besonders zur Herstellung von Bauteilen geeignet, die hohen Belastungen ausgesetzt sind. Dies trifft beispielsweise zu für Bauteile für Raketentriebwerke, wobei hier insbesondere die Anwendung des Verfahrens zur Herstellung von Einspritzköpfen und/oder Brennkammern und/oder Schubdüsen für Raketentriebwerke zu nennen ist. Es kann das Verfahren aber auch für andere Bauteile eingesetzt werden, die im späteren Betrieb hohen Belastungen unterliegen, und daher eine ausreichende Festigkeit besitzen müssen, aber dennoch eine ausreichende Dehnbarkeit aufweisen sollen, wie beispielsweise tragende mechanische Strukturen, Bauteile für Brennöfen oder ähnliche Anordnungen mit hoher thermischer Beanspruchung etc. Durch eine Variation der Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die erzielbare Festigkeit wie auch die Dehnbarkeit der abgeschiedenen Schicht über einen relativ weiten Bereich einstellbar, wie im weiteren Text noch detaillierter erläutert wird.

[0019] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein spezielles galvanisches Bad zur galvanischen Abscheidung von Nickel oder Nickellegierungen oder Kobalt oder Kobaltlegierungen mit einem Elektrolyten, aufweisend

- mindestens eine konturierte Anode, deren Kontur an die Kontur eines Abscheidungskörpers angepasst ist,
- eine Einrichtung zur Ansteuerung der Anode und der Kathode des Bades mit periodischen Strompulsen,
- Stromblenden zur zumindest teilweisen Abschirmung des Abscheidungskörpers,
- eine Filtereinrichtung zur Filterung des Elektrolyten und
- eine Umwälzeinrichtung zur Umwälzung des Elektrolyten, aufweisend mindestens eine Umwälzpumpe und Düsen zur Rückführung des Elektrolyten in das Bad.

[0020] Dieses spezielle galvanische Bad kann zur Umsetzung einer speziellen Weiterbildung des vorgenannten Verfahrens verwendet werden. Das vorgenannte Verfahren kann grundsätzlich aber auch in anders ausgebildeten galvanischen Bädern realisiert werden, die geeignet an das grundlegende erfindungsgemäße Verfahren oder eine seiner Weiterbildungen angepasst sind.

[0021] Die weitere Ausgestaltung dieses speziellen Bades kann durch eine entsprechende Anpassung an die Merkmale der vorstehenden Beschreibung betreffend das erfindungsgemäße Verfahren erfolgen. So kann beispielsweise vorgesehen werden, dass die mindestens eine konturierte Anode als konturierter Behälter ausgebildet ist, der mit Körpern aus

Nickel oder Kobalt oder einer Nickellegierung oder einer Kobaltlegierung befüllbar ist.

[0022] Wie bereits ausgeführt, kann insbesondere vorgesehen sein, dass mehrere Anoden in dem Bad angeordnet sind, wobei lediglich die dem Abscheidungskörper am nächsten liegenden Anoden als konturierte Anoden ausgebildet sind. Dies bedeutet, dass natürlich auch die übrigen Anoden eine bestimmte Kontur aufweisen, jedoch soll in diesem Fall lediglich die Kontur derjenigen Anoden, die dem Abscheidungskörper am nächsten liegen, an die Kontur des Abscheidungskörpers angepasst sein. Die Konturierung kann dabei lediglich in einer Raumrichtung z. B. in Längsrichtung der Anode, erfolgen oder sie kann auch in mehr als einer Raumrichtung erfolgen, z. B. zusätzlich senkrecht zur Längsrichtung.

[0023] Weiterhin kann die Reinigungseinrichtung eine Filtereinrichtung, insbesondere einen Aktivkohlefilter, und ein Selektivbad beinhalten. Dadurch können sowohl im Elektrolyten suspendierte Schwebeteilchen wie auch unerwünschte Fremdelemente aus dem Elektrolyten entfernt werden.

[0024] Ein spezielles Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend anhand der Fig. 1 bis 3 beschrieben.

[0025] Es zeigen:

[0026] Fig. 1: Abhängigkeit der Festigkeit und Dehnbarkeit der abgeschiedenen Schicht von dem Ladungsverhältnis Q_A/Q_C im erfindungsgemäßen Bereich des Stromdichtenverhältnisses I_A/I_C

[0027] Fig. 2: Aufbau eines erfindungsgemäßen Bades

[0028] Fig. 3: Draufsicht auf eine spezielle Ausgestaltung eines erfindungsgemäßen Bades.

[0029] Für das erfindungsgemäße Verfahren wird im Rahmendes nachfolgenden Beispiels ein galvanisches Bad mit einem Elektrolyten vorgesehen, welcher Nickelverbindungen enthält. Grundsätzlich ist aber auch ein galvanisches Bad mit Kobaltverbindungen denkbar. Hierfür können entsprechend den aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolyten als Nickelverbindungen bzw. Kobaltverbindungen beispielsweise Nickelsulfat und Nickelchlorid oder auch Nickelsulfamat und Nickelchlorid vorgesehen werden, sowie im Falle der Kobaltverbindungen die entsprechenden Sulfate, Sulfamate bzw. Chloride. Zu den speziellen Möglichkeiten der Zusammensetzung des Elektrolyten wird auf den eingangs zitierten Stand der Technik verwiesen. Es können auch zusätzliche Additive in dem Elektrolyten vorgesehen sein wie beispielsweise das in der EP 0 835 335 oder DE 22 18 967 zitierte sulfonierte Naphthalin oder die in US 2,470,775 Spalte 3 Absatz 2 genannten Additive.

[0030] Es wird nun für die Abscheidung die Methode des sogenannten Pulse Plating angewendet, also die Beaufschlagung der Anoden und Kathoden des Bades mit periodischen Strompulsen, die prinzipiell aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannt ist. Dort werden weite Parameterbereiche genannt, aus denen die speziellen Einstellungen für das Verfahren, insbesondere für die Wahl der Stromdichten und Pulsdauern ausgewählt werden können. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass mit solchen Parameterwerten eine Schweißbarkeit der galvanisch hergestellten Schicht nicht erzielt werden kann, da die derart abgeschiedenen Schichten nicht die notwendigen Anforderungen bezüglich Festigkeit und Dehnbarkeit besitzen.

[0031] Diese notwendigen Festigkeiten können nur erzielt werden, wenn das Verhältnis I_A/I_C aus Anodenstromdichte I_A zu Kathodenstromdichte I_C größer als 1 und kleiner als 1,5 gewählt wird und das Ladungsverhältnis $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ der während eines Anodenpulses der Dauer T_A transportierten Ladung Q_A zu der während eines Kathoden-

pulses der Dauer T_C transportierten Ladung Q_C zwischen 30 und 45 beträgt, wobei bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn das Verhältnis I_A/I_C zwischen 1,2 und 1,45 beträgt und die besten Ergebnisse für ein Verhältnis zwischen 1,3 und 1,4 erzielt werden, wobei das Ladungsverhältnis $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ jeweils zwischen 35 und 40 beträgt. Es hat sich also herausgestellt, dass keine beliebige Wahl der Verhältnisse I_A/I_C und Q_A/Q_C erfolgen darf, um die gewünschten vorteilhaften Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht zu erzielen, sondern dass diese nur für einen bestimmten Wertebereich des Verhältnisses I_A/I_C und einen daran gekoppelten Wertebereich für das Verhältnis Q_A/Q_C gegeben ist. Dies ist insbesondere für die vorgenannten Wertebereiche erfüllt.

[0032] Hierzu wird verwiesen auf Fig. 1, die die Abhängigkeit der Streckgrenze (0,2-Dehngrenze) $R_{p0,2}$, der Festigkeit R_m sowie der Dehnbarkeit A_5 einer gemäß dem vorgenannten Verfahren abgeschiedenen Nickelschicht von dem Ladungsverhältnis Q_A/Q_C für Stromdichtenverhältnisse I_A/I_C zwischen 1,3 und 1,4 beschreibt. Es zeigt sich hierbei, dass sich bei einem Ladungsverhältnis zwischen 35 und 40 die Festigkeiten und die Dehnbarkeit in einem mittleren Wertebereich bewegen, d. h. ein optimaler Ausgleich zwischen Dehnbarkeit und Festigkeit der abgeschiedenen Schicht gefunden wird. Wird das Ladungsverhältnis vergrößert, so nimmt zwar die Dehnbarkeit weiter zu, gleichzeitig nimmt aber die Festigkeit immer weiter ab, so dass keine ausreichende mechanische Stabilität der abgeschiedenen Schicht gegeben ist. Wird dagegen das Ladungsverhältnis weiter verringert, so nimmt zwar die Festigkeit zu, jedoch nimmt die Dehnbarkeit deutlich ab, was bedeutet, dass die abgeschiedene Schicht sehr spröde wird und gerade im Bereich von Schweißnähten, in denen beim Schweißen eine Materialschumpfung und daher thermomechanische Beanspruchung der Schicht auftritt, die Gefahr von Materialbrüchen besteht. Auch bei einer Erhöhung oder Erniedrigung des Stromdichtenverhältnisses werden die Werte entsprechend ungünstiger. Für Kobalt und Kobaltlegierungen wird ein analoges Verhalten erwartet.

[0033] Fig. 2 zeigt schematisch den Aufbau des Bades zur Verwirklichung der Erfindung, das mit einem Elektrolyten wie vorstehend beschrieben befüllt ist. Dabei befindet sich ein Abscheidungskörper 2 wie beispielsweise eine Brennkammer eines Raketentriebwerkes in einem Bad 1. Auf diesem Abscheidungskörper soll nun eine Beschichtung beispielsweise aus Nickel galvanisch erzeugt werden. Hierzu ist mindestens eine Anode 3 in das Bad 1 eingelassen, wobei die Anode 3 derart konturiert ist, dass sie an die Kontur des Abscheidungskörpers 2 angepasst ist. Die Konturierung kann dabei lediglich in einer Raumrichtung z. B. in Längsrichtung der Anode 3, gegeben sein oder sie kann auch in mehr als einer Raumrichtung vorgesehen sein, z. B. zusätzlich senkrecht zur Längsrichtung. In Fig. 2 ist aus Gründen der Vereinfachung nur eine einzige Anode 3 dargestellt. Fig. 3 zeigt hingegen eine mögliche Anordnung mehrerer Anoden 3a, 3b in einem Bad 1, wobei diejenigen Anoden 3a, die dem Abscheidungskörper am nächsten liegen, als konturierte Anoden ausgebildet sind, da sich dort der positive Einfluss der Konturierung am stärksten bemerkbar macht. Die weiter entfernt liegenden Anoden 3b können hingegen als universell einsetzbare, im einfachsten Fall ebene Anoden ausgebildet sein, für die somit jede standardisierte Anodenform anwendbar ist. Folglich sind lediglich die dem Abscheidungskörper 2 am nächsten liegenden Anoden 3a gegebenenfalls an die spezielle Form verschiedener Abscheidungskörper 2 anzupassen. Dieses Anodenkonzept stellt eine Optimierung der Wirkung der Anoden 3a, 3b bei gleichzeitiger Beibehaltung einer möglichst universellen

Anordnung dar.

[0034] Die konturierte Anode 3 in Fig. 2 wird durch einen konturierten Behälter 8 gebildet, der beispielsweise als Titankorb ausgebildet ist und daher durchlässig ist für die zur Abscheidung nötigen Nickel-Ionen. Der Behälter 8 kann auch noch von zusätzlichen, ebenfalls für die Nickel-Ionen durchlässigen Umhüllungen umgeben sein wie beispielsweise von einem Beutel. Das Nickel wird hier in Form von kleinen Nickelkörpern 9 in den Behälter 8 eingebracht und kann so auf einfache Weise bei einem schrittweisen Verbrauch des Nickels während des Abscheidungsprozesses unkompliziert wieder nachgefüllt werden. Über eine Einrichtung 4 erfolgt eine Ansteuerung der Anode 3 sowie des als Kathode wirkenden Abscheidungskörpers 2 in dem Bad 1 mit periodischen Strompulsen zur Durchführung des beschriebenen Pulse Plating-Verfahrens.

[0035] Es sind weiterhin Stromblenden 5 vorgesehen, die zumindest während eines Teils des Abscheidungs Vorganges gewisse Bereiche des Abscheidungskörpers 2 abschirmen. Im Fall nach Fig. 2 werden die Kanten des Abscheidungskörpers 2 abgeschirmt, da in diesen Bereichen ohne Abschirmung eine erhöhte Abscheidung des Nickels erfolgen würde und so eine inhomogene Abscheidung über den gesamten Abscheidungskörper 2 erfolgen würde. Hier wären die Stromblenden 5 als Ringe vorzusehen, die konzentrisch um die Kantenbereiche des Abscheidungskörpers 2 angeordnet sind. Durch die Stromblenden 5 können zumindest während einer gewissen Zeit diese Bereiche abgeschirmt werden, so dass über die gesamte Abscheidungs dauer gesehen eine homogenere Abscheidung über den gesamten Abscheidungskörper 2 erzielt werden kann. Bei einer anderen Form des Abscheidungskörpers 2 können analog die entsprechenden Bereiche abgeschirmt werden, in denen eine erhöhte Abscheidung erfolgt, wie beispielsweise Erhebungen. Damit kann eine ansonsten geringere Abscheidung in anderen Bereichen wie beispielsweise Vertiefungen ausgeglichen werden. Die Stromblenden 5 können beispielsweise in dem Bad 1 verschiebbar oder auch komplett herausnehmbar angeordnet sein, wofür geeignete Einrichtungen vorzusehen sind.

[0036] Vor der Abscheidung ist es sinnvoll, eine Reinigung des Elektrolyten durchzuführen. Diese kann insbesondere mit Hilfe von Aktivkohle in einer Konzentration von bevorzugt 1 g/l, bis 3 g/l sowie mit 30%-igem Wasserstoffperoxyd in einer Konzentration von bevorzugt 1 ml/l bis 2 ml/l erfolgen, wobei auch höhere oder niedrigere Konzentrationen grundsätzlich möglich sind.

[0037] Eine Reinigungseinrichtung 6 dient zur Reinigung des Elektrolyten von störenden Fremdelementen und Schwebeteilchen während des Abscheidungsprozesses und erfolgt mit Hilfe von Aktivkohlefiltern 10 und eines Selektivbades 11, in Fig. 2 lediglich schematisch dargestellt. Die Abführung und Rückführung des Elektrolyten in das Bad erfolgt durch entsprechende Zu- und Ableitungen. Dadurch kann eine besonders hohe Reinheit des Elektrolyten und dessen beinahe vollständige Befreiung von Fremdelementen, insbesondere Fremdmetallen, sowie von suspendierten Teilchen erreicht werden. Es kann durch diesen Teil des Verfahrens insbesondere der Anteil der Fremdelemente Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Co in dem Nickelbad auf Werte bis unter 0,1 mg/l reduziert werden, was den Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht zusätzlich zugute kommt, da durch eine solche Reduzierung des Anteiles an Fremdelementen die Dehnbarkeit der abgeschiedenen Schicht noch weiter verbessert und zusätzlich eine weiterhin hohe oder gar höhere Festigkeit der abgeschiedenen Schicht garantiert.

[0038] Das Bad weist außerdem eine in Fig. 2 schematisch dargestellte Umwälzeinrichtung 13 zur Umwälzung

des Elektrolyten auf, die aus einer Umwälzpumpe 12 und geeignet ausgebildeten und geeignet angeordneten Düsen 7 zur Rückführung des Elektrolyten besteht. Gerade die Rückführung in das Bad in dieser Form mit Hilfe von Düsen 7 kann zusätzlich dafür genutzt werden, eine Umwälzung des Elektrolyten im Bad 1 zu begünstigen und andererseits den Elektrolyten gezielt dem Abscheidungskörper 2 zuzuführen. Die geeignete Anordnung und Ausrichtung der Düsen 7 ist so zu wählen, dass diese Vorgaben erfüllt werden. Grundsätzlich könnten auch die Reinigungseinrichtung 6 und die Umwälzeinrichtung 13 in einer einzigen Einrichtung kombiniert werden, beispielsweise durch eine Rückführung des in der Reinigungseinrichtung 6 gereinigten Elektrolyten in das Bad 1 mit Hilfe von Düsen 7.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel, Kobalt, Nickellegierungen oder Kobaltlegierungen in einem galvanischen Bad (1) unter Verwendung eines Nickelverbindungen oder Kobaltverbindungen enthaltenden Elektrolyten, wobei zur Abscheidung mindestens eine Anode (3, 3a, 3b) und mindestens eine Kathode des Bades (1) mit periodischen Strompulsen beaufschlagt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis I_A/I_C aus Anodenstromdichte I_A zu Kathodenstromdichte I_C größer als 1 und kleiner als 1,5 gewählt wird und das Ladungsverhältnis $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ der während eines Anodenpulses der Dauer T_A transportierten Ladung Q_A zu der während eines Kathodenpulses der Dauer T_C transportierten Ladung Q_C zwischen 30 und 45 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis I_A/I_C zwischen 1,2 und 1,45, insbesondere zwischen 1,3 und 1,4 beträgt und das Ladungsverhältnis $Q_A/Q_C = (T_A \cdot I_A)/(T_C \cdot I_C)$ zwischen 35 und 40 beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, zur Abscheidung mindestens eine konturierte Anode (3, 3a, 3b) verwendet wird, deren Kontur an die Kontur eines Abscheidungskörpers (2) angepasst ist, auf dem das Nickel oder das Kobalt oder die Nickellegierung oder die Kobaltlegierung abzuscheiden ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Bad (1) mehrere Anoden (3a, 3b) vorgesehen sind und zumindest für eine der Anoden (3a), die dem Abscheidungskörper (2) am nächsten angeordnet sind, eine konturierte Anode (3a) verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der konturierten Anode (3a) ein konturierter Behälter (8) verwendet wird, der für das abzuscheidende Nickel oder das Kobalt oder die Nickellegierung oder die Kobaltlegierung durchlässig ist und der mit Körpern (9) aus Nickel oder Kobalt oder einer Nickellegierung oder Kobaltlegierung befüllt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass als konturierte Anode (3, 3a, 3b) ein massiver Elektrodenkörper verwendet wird, der zumindest eine Beschichtung aus dem abzuscheidenden Nickel oder Kobalt oder der abzuscheidenden Nickellegierung oder Kobaltlegierung aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Abscheidungskörper (2) zumindest während eines Teils der gesamten Abscheidungs dauer teilweise durch Stromblenden (5) abgeschirmt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromblenden (5) in denjenigen Bereichen des Abscheidungskörpers (2) angeordnet werden, in denen eine bevorzugte Abscheidung erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass vor Beginn und/oder während der Abscheidung eine Reinigung des Elektrolyten erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reinigung des Elektrolyten vor Beginn der Abscheidung 0,5 g/l, bis 5 g/l, insbesondere 1 g/l bis 3 g/l, Aktivkohle verwendet werden und 0,5 ml/l bis 3 ml/l, insbesondere 1 ml/l bis 2 ml/l 30%iges Wasserstoffperoxyd verwendet werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reinigung des Elektrolyten während der Abscheidung eine Filterung des Elektrolyten, insbesondere mit Hilfe mindestens eines Aktivkohlefilters (10), erfolgt und eine Entfernung von Fremdelementen aus dem Elektrolyten mit Hilfe mindestens eines Selektivbades (11) erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest während eines Teils der Abscheidungsdauer eine Umwälzung des Elektrolyten mit Hilfe mindestens einer Umwälzeinrichtung (13) durchgeführt wird und eine Rückführung des Elektrolyten in das Bad (1) mittels Düsen (7) erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsen (7) derart ausgebildet und in dem Bad (1) angeordnet werden, dass eine Umwälzung des Bades (1) und/oder eine auf den Abscheidungskörper (2) gerichtete Strömung des Elektrolyten erzielt wird.
14. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Bauteilen für Raketentriebwerke.
15. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Einspritzköpfen und/oder Brennkammern und/oder Schubdüsen für Raketentriebwerke.
16. Galvanisches Bad (1) zur galvanischen Abscheidung von Nickel oder
- Nickellegierungen oder Kobalt oder Kobaltlegierungen mit einem Elektrolyten, aufweisend
 - mindestens eine konturierte Anode (3, 3a, 3b), deren Kontur an die Kontur eines Abscheidungskörpers (2) angepasst ist,
 - eine Einrichtung (4) zur Ansteuerung der Anode (3) und der Kathode (2) des Bades (1) mit periodischen Strompulsen,
 - Stromblenden (5) zur zumindest teilweisen Abschirmung des Abscheidungskörpers (2),
 - eine Reinigungseinrichtung (6) zur Reinigung des Elektrolyten und
 - eine Umwälzeinrichtung (13) zur Umwälzung des Elektrolyten, aufweisend mindestens eine Umwälzpumpe (12) und Düsen (7) zur Rückführung des Elektrolyten in das Bad.
17. Galvanisches Bad nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine konturierte Anode (3, 3a, 3b) als konturierter Behälter (8) ausgebildet ist, der mit Körpern (9) aus Nickel oder Kobalt oder einer Nickellegierung oder einer Kobaltlegierung befüllbar ist.
18. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Anoden (3a, 3b) in dem Bad (1) angeordnet sind, wobei

lediglich die dem Abscheidungskörper (2) am nächsten liegenden Anoden (3a) als konturierte Anoden ausgebildet sind.

19. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungseinrichtung (6) eine Filtereinrichtung (10) und ein Selektivbad (11) beinhaltet.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG.1

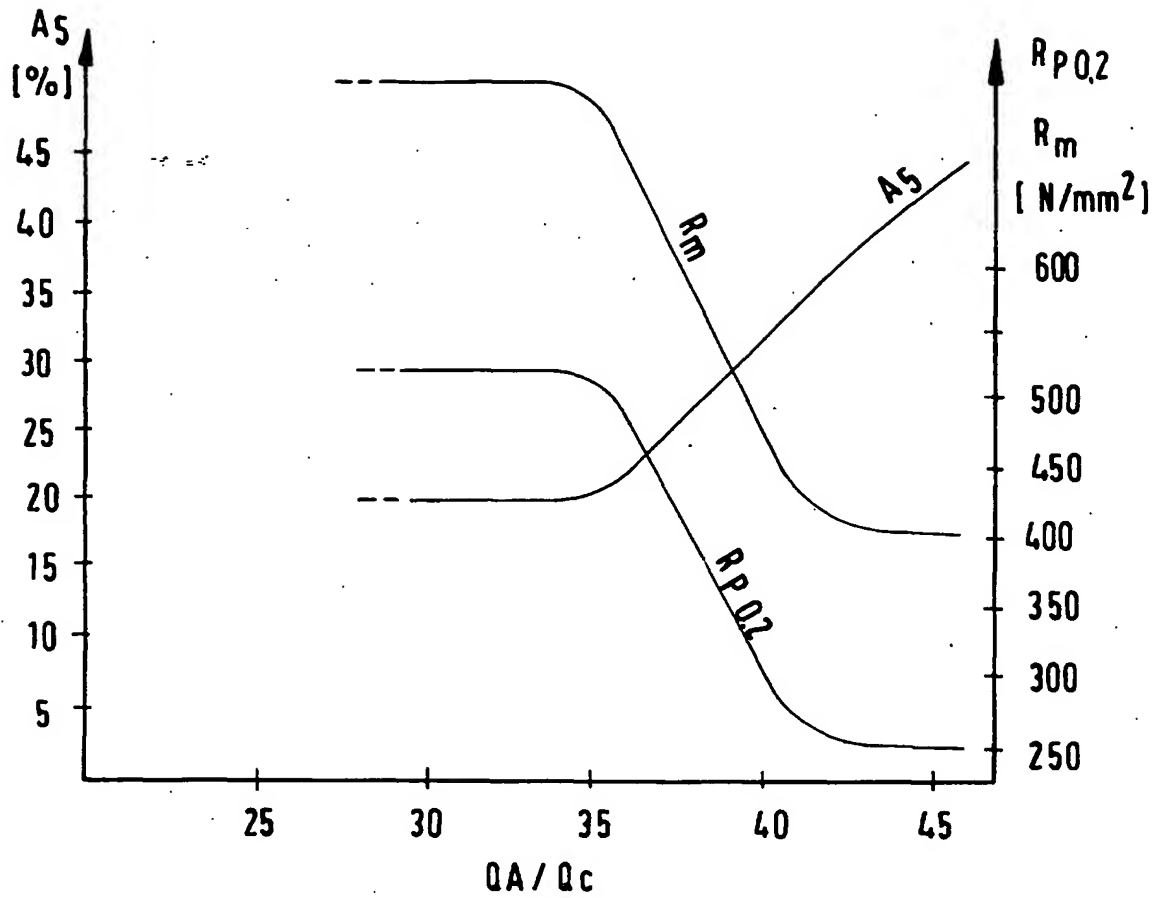


FIG.2

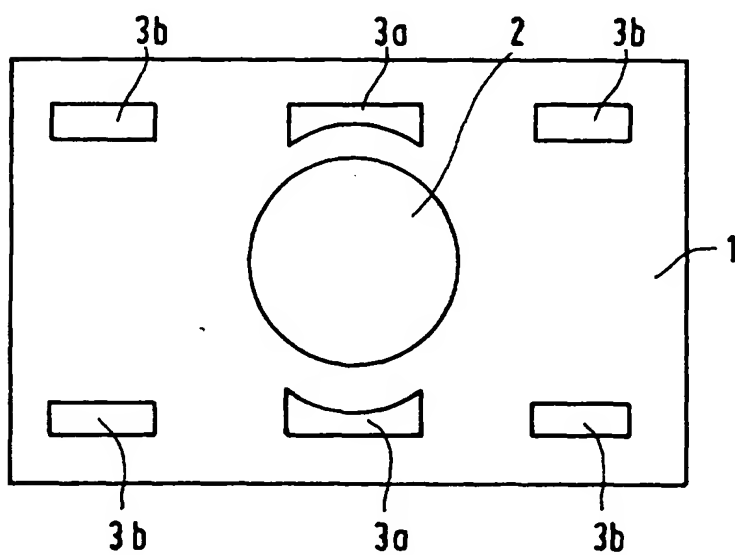
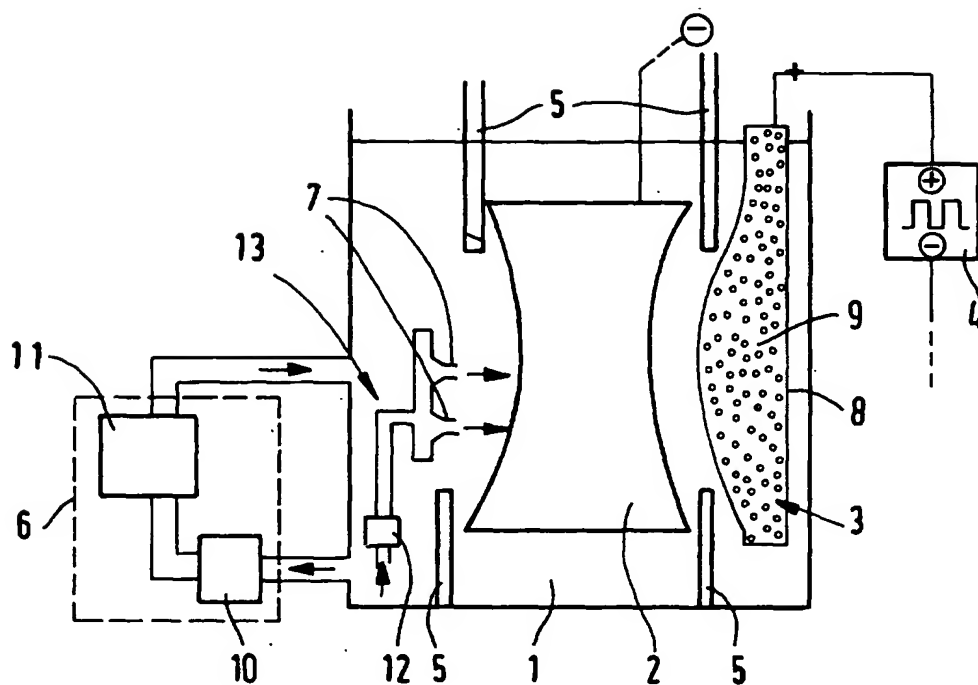


FIG.3